

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 AOÛT 1917.

PRÉSIDENTE DE M. Ed. PERRIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PÉTROLOGIE. — *La composition et les modes d'altération des ophites des Pyrénées.* Note ⁽¹⁾ de M. A. LACROIX.

L'une des particularités les plus frappantes de la géologie des Pyrénées réside dans l'abondance des intrusions de roches éruptives au milieu des formations calcaires secondaires du versant français de la chaîne; ces roches ont été désignées sous les noms compréhensifs d'*ophites* et de *lherzolites*. J'ai consacré une partie des étés de 1889 à 1900 à en étudier les gisements déjà signalés et à en rechercher d'autres. J'ai ainsi découvert de remarquables phénomènes de contact et aussi des types éruptifs nouveaux. Ce qui concerne le métamorphisme a fait l'objet de Mémoires détaillés ⁽²⁾; j'avais commencé l'étude minéralogique et chimique des roches intrusives elles-mêmes ⁽³⁾; ce travail a été interrompu par d'autres recherches, je me propose aujourd'hui de le terminer.

Bien que l'on puisse observer parfois l'ophite et la lherzolite dans les mêmes lieux et même à quelques mètres de distance l'une de l'autre, il ne m'a été possible de trouver aucune coupe fixant d'une façon définitive leur âge relatif; par contre, j'ai

⁽¹⁾ Séance du 20 août 1917.

⁽²⁾ Notamment: *Les phénomènes de contact de la lherzolite et de quelques ophites des Pyrénées* (Bull. Cart. géol. France, n° 42, t. 6, 1894, p. 307-466 + 3 pl.).

⁽³⁾ *Étude minéralogique de la lherzolite des Pyrénées et de ses phénomènes de contact* (Nouvelles Archives du Muséum, t. 6, 1894, p. 209-308 + pl. 5 à 10); *Les roches basiques accompagnant les lherzolites et les ophites des Pyrénées* (C. R. Congrès géol. internat. 1900, Paris, 33 p. + 6 pl.).

rencontré dans quelques lherzolites des filons minces de roches spéciales qui, pour avoir une composition minéralogique différente de celle des ophites, n'en présentent pas moins une grande parenté chimique avec elles, de telle sorte qu'il est légitime de penser que la différenciation du magma a fourni d'abord les roches les plus basiques, c'est-à-dire les lherzolites, et ensuite les roches feldspathiques; ce sont ces dernières qui font l'objet de la présente Note.

M. Michel-Lévy a donné des *ophites* une description⁽¹⁾ qui, bien que datant du début des études pétrographiques modernes, subsiste dans ses grandes lignes. Il a fait voir que ces roches sont constituées par un pyroxène, généralement ouralitisé, et un plagioclase, associés à de l'ilménite, à de la magnétite, et parfois du quartz; leur structure a servi de type pour la définition de la structure *ophitique*.

Au point de vue minéralogique, les variations des ophites sont assez faibles; leurs plagioclases, parfois schillérisés, renferment, en général, de 40 à 60 pour 100 d'anorthite (andésine à labrador). Le quartz n'est jamais abondant; il accompagne aussi bien le labrador que l'andésine, il leur est postérieur. Un caractère, passé jusqu'à présent inaperçu, consiste dans la nature du pyroxène; l'angle $2V_y$ est généralement petit et parfois presque nul; ce pyroxène appartient donc au groupe pigeonite (enstatite-augite de Wahl); il est riche en magnésie. L'olivine d'ordinaire serpentinisée existe dans quelques gisements, notamment au col de Lurdé, donc l'ophite est mélanocrate, alors que d'ordinaire le feldspath et le pyroxène existent en proportion à peu près égale.

En général, les plages de pyroxène, englobant ophitiquement les lames de plagioclase, se touchent presque; c'est pourquoi la couleur des ophites fraîches est d'un vert noir uniforme, mais dans quelques types, souvent quartzifères (Castenerreca près Baigorri; Saint-Béat, etc.), le pyroxène, tout en conservant sa structure ophitique, possède des formes géométriques distinctes (cristaux de $1^{cm} : g'(010), m(110), b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$, aplatis et maclés suivant $h'(100)$, allongés suivant c .

Une autre variété doit être signalée qui est caractérisée par une hornblende brune (avec biotite, sphène, pyrite), associée au pyroxène et localement ophitique par rapport au feldspath [Port de Saleix (Ariège); Eup à Bézins-Garraux (Haute-Garonne)]. Au Port de Saleix, contrairement à ce qui se passe ailleurs, la roche est hétérogène aux points de vue minéralogique et structural. Certaines variétés, gabbros ou diorites, sont amphi-

(¹) *Bull. Soc. géol. France*, t. 6, 1877, p. 156.

holiques, micacées et périclites, et alors grenues ou pœcilitiques; dans ce dernier cas, le plagioclase englobe les minéraux colorés très abondants.

Les analyses 1 à 4 montrent que les ophites se rattachent au même type chimico-minéralogique (III.5.4.4-5), commun dans les gabbros et les basaltes. La silice, la chaux varient peu; la magnésie est assez abondante; le rapport des métasilicates de chaux et de magnésie (et de fer) virtuels a les valeurs suivantes : 1 : 1,51; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 2,19, qui expliquent les propriétés optiques du pyroxène. Cette observation fait comprendre aussi la présence, dans cette série, de types à hypersthène qui n'offrent pas de différences chimiques importantes avec les ophites. A Serreing en Sentenac, en effet, j'ai trouvé une roche dont la structure granulitique rappelle celle de la beerbachite; le feldspath (labrador) est accompagné d'augite et d'hypersthène. Cette roche étant trop altérée, je me suis adressé pour l'analyse à une autre semblable provenant de Treilles (Aude), et qui appartient à la même série, bien qu'elle se trouve dans les schistes cristallins; la basicité du feldspath (69 pour 100 d'anorthite) s'explique par la teneur en silice, un peu plus faible dans cette roche que dans les ophites; le rapport des métasilicates est 1 : 3,24. Ainsi, tant que la proportion du métasilicate de magnésie (et de fer) ne dépasse pas par trop celle du métasilicate de chaux, il se forme un pyroxène magnésioalcique, à petit angle des axes, puis, quand cette teneur franchit une certaine limite, le métasilicate purement magnésien et ferrugineux s'isole sous forme d'hypersthène. De même les gabbros et les diabases de Guinée renferment de la pigeonite seule, des micropérlites de ce pyroxène et d'hypersthène ou enfin de l'hypersthène en cristaux indépendants.

Au col d'Eret, près de l'étang de Lherz, j'ai rencontré un type mélanocrate à grands éléments : des cristaux automorphes d'olivine, à inclusions ferrugineuses, et d'augite sont enveloppés pœcilitiquement par une hornblende brune, en plages de 1^{cm}; le tout est enveloppé, pœcilitiquement encore, par de la bytownite. C'est une *wehrlite feldspathique*, plutôt qu'une hornblendite. L'analyse 7 montre sa parenté avec l'ophite de Lurdé, dont elle diffère par un peu moins de silice et beaucoup plus de magnésie. A son voisinage, j'ai recueilli des blocs d'une hornblendite micacée feldspathique, à structure pœcilitique, trop altérée pour pouvoir être analysée.

Analyses (1). — *Ophites* : 1. quartzifère à cristaux automorphes de pyroxène (plagioclase 40 pour 100 An.). Castenerreca (Basses-Pyrénées). III. (4) 5.3(4).4(5);

(1) Ces analyses ont été effectuées par M. Raoult ou par M. Pisani (P).

2. un peu quartzifère (plagioclase 57 pour 100 An.). Aucazein (Ariège). III. 5.4.4-5;
 3. (P). non quartzifère (plagioclase 55 pour 100 An.). Pouzac (Hautes-Pyrénées). III. 5.4.4-5; 4. à olivine (plagioclase 55 pour 100 An.). Col de Lurdé (Basses-Pyrénées) [IV. 5.4.4-5] IV. 1(2). 1) 2.2.2; 5. Gabbro amphibolique, faciès de variation de l'ophite amphibolique de l'analyse 9. Port de Saleix (Ariège). III. 5.3'.4;
 6. Gabbro à hypersthène (plagioclase 69 pour 100 An.). Treilles (Aude). III. 5.4.4-5;
 7. Wehrlite feldspathique. Col d'Eret (Ariège). IV. 1(2). 3.2.2.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
SiO ₂	52,00	50,84	50,51	48,54	45,84	46,50	43,04
Al ² O ₃	11,68	13,71	15,10	9,53	10,48	15,39	6,53
Fe ² O ₃	3,33	3,58	2,40	3,83	4,57	4,54	2,54
FeO.....	9,54	7,71	7,40	7,84	6,43	7,36	9,00
MnO.....	»	»	0,12	»	0,18	»	»
MgO.....	6,73	6,88	8,40	13,71	12,67	7,52	21,56
CaO.....	9,50	12,80	11,10	11,90	11,90	11,20	11,46
Na ² O.....	2,55	1,95	2,26	1,28	2,22	1,62	1,43
K ² O.....	0,74	0,70	0,57	0,70	0,90	0,33	0,61
TiO ₂	2,00	1,60	0,99	1,00	3,50	4,80	2,40
P ² O ₅	0,13	0,11	»	0,13	0,27	0,16	0,23
Cl.....	»	»	»	»	0,23	»	»
H ² O à 105°.....	0,16	0,12	1,30	0,13	0,26	0,14	0,06
» au rouge....	1,76	0,19		1,42	0,88	0,61	1,26
	100,12	100,19	100,15	100,01	100,33	100,17	100,12

Cette description ne donne qu'une idée insuffisante des ophites, car je ne les ai considérées jusqu'ici qu'à un état de fraîcheur assez rarement réalisé. Presque toujours et dans presque tous leurs gisements, non seulement le pyroxène est ouralitisé, mais les feldspaths ont subi des transformations donnant à ces roches l'aspect tacheté qui, dès 1784, a conduit Palassou à les appeler *ophites*, par comparaison avec la peau des serpents. Deux types de transformation doivent être considérés.

1° *Dipyrisation*. — Les feldspaths sont transformés en grands cristaux de dipyre (¹), d'un blanc de neige, en même temps que l'ouralitisation devient complète. C'est une altération d'origine superficielle, se propageant le long de diaclases, parfois remplies (vallées de Suc, de Castillon) par des baguettes de dipyre produit par circulation aqueuse. L'analyse montre la constance du chlore (dipyre) absent de la roche normale; la comparaison des analyses 3 et 8^a fait voir une augmentation de la soude

(¹) J'ai décrit déjà les étapes de cette transformation (*Bull. Soc. franç. Minér.*, t. 14, 1891, p. 16, et t. 39, 1916, p. 74).

dans l'ophite dipyrisée; l'épigénie se résume, au point de vue chimique, en une fixation de NaCl. J'attribue au ruissellement superficiel ce phénomène que j'ai observé aussi dans d'autres roches feldspathiques (gneiss, amphibolites, etc.) de la même région (ravin du Bastard, près de Lherz).

2° *Epidotisation*. — La roche est tachetée de jaune et de vert; quand l'altération est incomplète (Biarritz; Lacour, etc.), le feldspath est parfois en partie damouritisé; l'épidote, très abondante, peut être accompagnée de quartz, de pyrite. L'ophite de Saint-Béat est très favorable à l'étude de ce mode d'altération, à cause de sa richesse originelle en feldspath. Ou bien (analyse 11), l'épidote est accompagnée seulement d'un peu d'albite, ou bien (analyse 10), il existe en outre du dipyre. Cette épigénie consiste dans l'élimination partielle des alcalis, la suroxydation du fer, dans une augmentation importante de la chaux; dans le cas de formation consécutive du dipyre, la diminution d'alcalis est moindre en raison de la fixation de NaCl. De ces deux modes, le plus fréquent est celui de l'épidotisation simple, son exagération entraîne la formation de veinules d'épidote, associée à de l'asbeste, de l'albite, de l'hématite spéculaire, de la calcite, du sphène, du quartz, etc. L'ophite amphibolique d'Eup, à la fois dipyrisée et épidotisée, est traversée par des filonnets à facies syénitique, plus ou moins rubanés et hétérogènes, à structure grenue, formés d'albite, de dipyre, d'épidote, avec un peu de biotite, de sphène, de pyrite (*p*).

Ophites dipyrisées : 8. (P). Pouzac; 9. (P). Port de Saleix. *Ophites épidotisées* : 10. (avec dipyre). Saint-Béat (Haute-Garonne); 11. (sans dipyre). Id.

	8.	9.	10.	11.
SiO ₂	48,71	47,45	50,94	50,64
Al ² O ₃	15,21	17,22	11,83	12,75
Fe ² O ₃	3,30	1,50	6,28	6,07
FeO.....	6,30	6,55	5,47	4,70
MnO.....	0,15	n. d.	»	»
MgO.....	7,60	7,95	5,61	4,93
CaO.....	10,30	11,85	14,50	17,60
Na ² O.....	3,52	3,37	1,53	0,49
K ² O.....	0,74	0,92	0,27	0,22
TiO ₂	1,20	1,75	2,20	1,80
P ² O ₅	0,07	0,07	0,16	0,12
Cl.....	1,14	0,75	0,53	»
S.....	»	»	0,27	»
H ² O à 105°.....	1,40	0,80	tr.	0,09
» au rouge.....			0,66	0,86
	99,64	100,18	100,25	100,27

Il me reste à m'occuper des filons minces traversant les lherzolites. Au Tuc d'Ess (Haute-Garonne), au Tuc des Commères en Castillon (Ariège), etc., les roches qu'ils constituent sont noires, denses, à aspect d'amphibolites; leur texture rubanée est due à des déformations mécaniques; elles sont essentiellement constituées par une hornblende brune, bleuâtre sur les bords (sorétite), par de la titanomagnétite se transformant en sphène et par une petite quantité de plagioclases de basicité variée et fréquemment dipyrisés. Ces feldspaths peuvent même manquer presque complètement. L'analyse 12 met en évidence une grande ressemblance chimique avec les ophites, mais le pourcentage en silice est moindre, celui du titane plus grand; malgré une teneur plus élevée en alumine, ces roches sont beaucoup moins feldspathiques que les ophites, parce que l'abaissement de la teneur en silice a permis la production d'une hornblende très alumineuse renfermant à l'état potentiel la plus grande quantité de plagioclase que décèle le calcul. Ce sont des *hornblendites feldspathiques*. Au Tuc d'Ess, et aussi à Argein, se rencontrent en outre des filons minces de diorites pegmatoïdes formées d'oligoclase-albite et de hornblende, avec parfois du sphène, de la biotite, de l'apatite. Au Tuc d'Ess, elles passent à des oligoclasites dont le feldspath présente des clivages de plus de 10^{cm}, localement transformés par cataclase en une masse saccharoïde. L'analyse 13 donne la composition d'un type très leucocrate de ces diorites qui sont le terme le plus siliceux de la différenciation du magma. Ces hornblendites et ces diorites peuvent être respectivement comparées aux *issites* et aux *plagiaplites* en filons dans les dunités de l'Oural.

12. Hornblendite feldspathique. Tuc d'Ess (Haute-Garonne). III. 5. '4-5; 13. Diorite très leucocrate. Argein. I (II). '5. 2(3). 5.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	H ₂ O.	
												105°.	rouge.
12...	41,60	16,14	3,00	7,30	8,98	12,04	2,83	0,43	5,20	0,39	0,50	0,17	1,39 = 99,97
13...	61,20	18,45	1,21	1,09	1,74	7,76	6,68	0,69	tr.	0,07	»	0,08	0,88 = 99,85

THÉORIE DES NOMBRES. — *Quelques propriétés des formes quadratiques binaires indéfinies.* Note de M. G. HUMBERT.

1. *Objet de la Note et notations.* — Mon but est de faire connaître des formules où figurent les coefficients des *réduites principales* (mod 2) indéfinies (1) de déterminant donné : celles qui vont suivre sont des relations

entre les coefficients des réduites principales de déterminant N et ceux des formes *positives réduites* de déterminant $-N$; j'ai déjà publié ⁽¹⁾ quelques formules de ce type, mais bien moins générales et moins nettes.

Je rappelle qu'une forme indéfinie, (a, b, c) , est réduite principale (mod 2) si $a + c$ est pair et $(a + c)^2 - 4b^2$ négatif. Dans ce qui suit, je n'aurai à considérer que les réduites principales pour lesquelles b est positif: cette condition ($b > 0$) sera sous-entendue partout. J'ai d'ailleurs montré que, dans une même classe, les réduites principales où b est positif forment des périodes distinctes, dont les termes se calculent très simplement, de proche en proche.

On verra intervenir, pour une réduite principale, la quantité $2b - |a + c|$; nous la désignerons par 2β ; ainsi, par définition,

$$(1) \quad \beta = b - \frac{1}{2}|a + c|,$$

et β est toujours positif, puisque b et $4b^2 - (a + c)^2$ le sont.

Nous désignerons par \sum_N^1 et \sum_N^2 des sommes étendues aux coefficients de toutes les réduites principales de déterminant N , la première portant sur les réduites (a, b, c) de l'ordre propre (a et c impairs), la seconde sur celles de l'ordre impropre (a et c pairs); ainsi

$$\sum_N^1 2\beta \quad \text{et} \quad \sum_N^2 2\beta$$

représenteront les sommes $\sum 2b - |a + c|$, étendues aux réduites principales (a, b, c) , de déterminant N , respectivement de l'ordre propre et de l'ordre impropre.

La lettre S sera réservée aux sommes portant sur les coefficients des formes *positives réduites* de déterminant (négatif) donné. Il n'interviendra ici que des classes de formes positives de l'ordre propre; on désignera par m_1 et m_2 , avec $m_1 \leq m_2$, les deux minima impairs, par m le minimum pair d'une telle classe, en sorte que, par exemple,

$$S_N^{m_1 + m_2}$$

(1) *Comptes rendus*, t. 157, 1913, p. 1358.

sera la somme des deux minima impairs, étendue à toutes les *classes* de formes binaires positives (ordre propre) de déterminant $-N$, c'est-à-dire de discriminant $+N$.

Pour représenter des sommes d'autres espèces, on emploiera le signe \sum' .

2. *Formules de départ.* — Elles concernent certaines *fonctions numériques* remarquables dont j'ai déjà parlé ⁽¹⁾; les notations sont celles de mes Communications antérieures.

Nous partirons donc des formules, dont les deux premières sont des définitions,

$$(2) \quad \chi(x) = 2 \sum'_{h=1}^{\infty} q^{h^2} \frac{1 - q^{2h}}{1 + q^{2h}} (-1)^h \sin 2hx,$$

$$(3) \quad s_1(x) = 2 \sum'_{h=1}^{\infty} q^{h^2} \frac{1 + q^{2h}}{1 - q^{2h}} \sin 2hx,$$

$$(4) \quad -\chi\Theta_1 + s_1\Theta = \Theta',$$

$$(5) \quad \eta_1 \chi(x) \frac{\Theta_1(x)}{H_1(x)} = 4 \sum'_{N=1}^{\infty} (-1)^N q^N \sum_{4N} \left(\frac{-1}{m_1} \right) \sin m_1 x,$$

$$(6) \quad \eta_1 \theta_1 \frac{s'_1\left(x + \frac{\pi}{2}\right) - s'_1\left(\frac{\pi}{2}\right)}{H(x)} = 4 \sum'_{N=1}^{\infty} (-1)^N q^N \sum_{4N} (-1)^{\frac{m}{4}} \frac{m_2 - m_1}{2} \sin \frac{m_1 + m_2 - m}{2} x,$$

en représentant par $\left(\frac{-1}{m_1}\right)$ l'unité $(-1)^{\frac{1}{2}(m_1-1)}$.

Les formules (2), (3), (4) figurent dans mes Notes précédentes ⁽²⁾.

3. Faisons d'abord, dans (6), $x = \frac{\pi}{2}$; il vient, après une transformation facile de l'exposant de (-1) au second membre,

$$(7) \quad \frac{1}{4} \theta_1 \left[s'_1(0) - s'_1\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] = \sum'_{N=1}^{\infty} q^N \sum_{4N} \left(\frac{-1}{m_1} \right) \frac{m_2 - m_1}{2}.$$

La définition (3) de $s_1(x)$ donne aisément

$$(8) \quad \frac{1}{4} \left[s'_1(0) - s'_1\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] = 2 \sum'_{k=1}^{\infty} q^{(2k+1)^2} \frac{1 + q^{2(2k+1)}}{1 - q^{2(2k+1)}} (2k+1).$$

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 320 et 393; t. 163, 1916, p. 412.

⁽²⁾ Dans les *Comptes rendus* (t. 163, 1916, p. 412) le signe $-$ a été oublié au premier membre de (4) ci-dessus.

Égalons maintenant les coefficients de q^N aux deux membres de (7); le coefficient est en évidence au second membre; pour l'avoir au premier, il faut poser de toutes les façons possibles,

$$(9) \quad N = h^2 + (2k+1)(2k+1+2\rho), \quad (h \geq 0, k \geq 0, \rho \geq 0)$$

et prendre la somme $\sum' 4(2k+1)$, étendue aux décompositions (9) de N : si $\rho = 0$, le coefficient 4 doit être divisé par 2.

Posons, pour abrégé, $d = 2k+1$; $d_1 = 2k+1+2\rho$, les d, d_1 sont positifs, impairs, et $d \leq d_1$.

Nous ferons apparaître les *réduites principales* en écrivant (9):

$$(9 \text{ bis}) \quad N = \left(\frac{d_1+d}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_1-d}{2} - 2h\right)\left(\frac{d_1-d}{2} + 2h\right),$$

ce que nous écrirons encore $N = b^2 - ac$, en désignant par b, a, c , dans cet ordre, les trois parenthèses au second membre de (9 bis).

Ou voit que a, b, c sont entiers, b positif, $a+c$ pair, et positif ou nul; de plus, la quantité $b - \frac{1}{2}(a+c)$, égale à d , est *impaire*. La forme indéfinie (a, b, c) , de déterminant N , est *réduite principale*, car b est positif, $a+c$ pair et $(a+c)^2 < 4b^2$; elle est de l'ordre propre ou de l'ordre impropre, et β y est *impair*.

Réciproquement, si l'on retourne les calculs, on voit que toute réduite principale (a, b, c) , de déterminant N , que son ordre soit propre ou impropre, mais pour laquelle β est impair et $a+c \geq 0$, donne lieu à une décomposition (9).

Le coefficient cherché de q^N , au premier membre de (7), est donc

$$4 \sum' b - \frac{1}{2}(a+c),$$

la somme s'étendant aux réduites principales (a, b, c) des deux ordres, de déterminant N , pour lesquelles β est impair, $a+c \geq 0$, et le facteur 4 étant remplacé par 2, si $a+c = 0$. On fait disparaître l'anomalie en introduisant les réduites principales, de déterminant N , pour lesquelles $a+c < 0$, et qu'on obtient évidemment en changeant les signes de a et de c dans les réduites où $a+c > 0$; le coefficient en question est ainsi

$$2 \sum' b - \frac{1}{2}|a+c|, \quad \text{c'est-à-dire} \quad \sum' 2\beta,$$

la somme portant cette fois sur les réduites principales des deux ordres, de déterminant N , pour lesquelles β est impair.

On est donc enfin conduit à la formule, qui exprime l'égalité des coefficients de q^N aux deux membres de (7),

$$(10) \quad \sum_N^1 \beta [1 - (-1)^\beta] + \sum_N^2 \beta [1 - (-1)^\beta] = \sum_{4N} \left(\frac{-1}{m_1} \right) \frac{m_2 - m_1}{2}$$

où les \sum ont le sens indiqué au n° 1.

4. En égalant, dans les deux membres de (5), les valeurs principales pour $x = 0$, puis les coefficients de q^N dans les deux membres nouveaux, et remplaçant $\chi'(0)$ par sa valeur déduite de (2), on arriverait de même à la formule

$$(11) \quad -\sum_N^1 \beta + \sum_N^2 \beta = \sum_{4N} \left(\frac{-1}{m_1} \right) m_1.$$

Enfin, dans (4), faisons les mêmes calculs; nous trouvons

$$(12) \quad \sum_N^1 \beta [(-1)^\beta + 1] + \sum_N^2 \beta [(-1)^\beta - 1] = (0, -2N);$$

au second membre, on prend 0, si N n'est pas carré, et $-2N$, si N est carré : la même convention s'applique aux formules qui suivent.

5. *Formules définitives.* — En combinant (10), (11) et (12), on obtient

$$(13) \quad \sum_N^1 {}_2\beta = \sum_{4N} \left(\frac{-1}{m_1} \right) \frac{m_2 - m_1}{2} + (0, -2N),$$

$$(14) \quad \sum_N^2 {}_2\beta = \sum_{4N} \left(\frac{-1}{m_1} \right) \frac{m_2 + 3m_1}{2} + (0, -2N).$$

Il est facile de passer des classes positives de discriminant $4N$ à celles de discriminant N ; distinguant ensuite des cas selon la valeur de $N \pmod{4}$, on arrive aux formules définitives :

$$(15) \quad \sum_N^1 {}_2\beta = \sum_N {}_2(m_2 - m_1) \left(\frac{-1}{m_1} \right) \quad \text{pour } N \equiv 2 \text{ ou } 3 \pmod{4},$$

$$(16) \quad \sum_N^1 {}_2\beta = \sum_N {}_2m \left(\frac{-1}{m_1} \right) + (0, -2N) \quad \text{pour } N \equiv 1 \text{ ou } 0 \pmod{4},$$

$$(17) \quad \sum_N^2 {}_2\beta = \sum_N {}_2(m_1 + m_2 + m) \left(\frac{-1}{m_1} \right) + (0, -2N) \quad \text{pour } N \equiv 1 \text{ ou } 0 \pmod{4}.$$

Enfin, dans les cas de $N \equiv 0 \pmod{4}$ ou $\equiv 1 \pmod{8}$, on peut, grâce à (10), décomposer le premier membre de (17) en y distinguant les réduites principales (ordre impropre) pour lesquelles $\frac{1}{2}(a+c)$ est *impair* et celles où il est *pair*; nous désignerons par $\sum_{N(1)}$ et $\sum_{N(0)}$, respectivement, des sommes étendues aux réduites principales (ordre impropre) de déterminant N , et pour lesquelles $\frac{1}{2}(a+c)$ est respectivement impair ou pair. On a ainsi

$$(18) \quad \sum_{4M(1)} 2\beta = \sum_{4M} 2m \left(\frac{-1}{m_1} \right),$$

$$(19) \quad \sum_{8M+1(0)} 2\beta = \sum_{8M+1} 2m \left(\frac{-1}{m_1} \right).$$

Telles sont les formules qu'on avait en vue; elles comprennent toutes celles qu'on peut tirer de (10), (11) et (12), et aussi celles, moins complètes et d'une forme toute différente, que j'ai publiées ailleurs ⁽¹⁾.

Elles donnent, on le voit, des relations linéaires très simples entre les coefficients des réduites principales indéfinies de déterminant N et ceux (*minima*) des formes réduites positives de déterminant $-N$. La nature des fonctions γ et s , qui ont servi à les établir expliquent, *a priori*, comment il ne figure, aux premiers membres, que l'expression 2β .

Dans la formule (18), le premier membre s'applique aux réduites principales de déterminant $4M$, de l'ordre impropre $(2a', 2b', 2c')$, où $a' + c'$ est impair: la forme (a', b', c') , de déterminant M , est donc ce que j'ai appelé, dans ma dernière Note, une *forme γ principale*. Désignons ici par *semi-réduites principales* les formes indéfinies (nécessairement de l'ordre propre) pour lesquelles $a' + c'$ est impair, b' positif, et $|a' + c'|$ inférieur à $2b'$; par $\sum_{M(1)}^{\frac{1}{2}}$ une somme étendue aux coefficients des semi-réduites principales (a', b', c') de déterminant M : la formule (18) s'écrit, si l'on introduit, au second membre, les classes positives de discriminant M ,

$$\sum_{M(1)}^{\frac{1}{2}} 2b' - |a' + c'| = 2 \sum_{M(1)} (m_2 + m - |m_2 - m|) \left(\frac{-1}{m_1} \right) + (m_1 + m - |m_1 - m|) \left(\frac{-1}{m_2} \right).$$

(1) *Journal de Mathématiques*, 6^e série, t. 4, 1908, p. 379. Les réduites principales n'y sont pas introduites.

Dans une Note prochaine, j'indiquerai des formules d'une autre nature, dont certaines étendent aux réduites principales indéfinies les théorèmes célèbres de Kronecker sur les nombres de classes de formes définies.

MÉTÉOROLOGIE. — *Contribution à l'influence présumée de la canonnade sur la chute de la pluie. Opinion de M. C. Saint-Saëns. Note de M. H. DESLANDRES.*

Dans la séance du 23 avril 1917, j'ai exposé plusieurs raisons scientifiques à l'appui de la relation suivante, généralement admise par les artilleurs : la canonnade prolongée provoque souvent la chute de la pluie.

La question ainsi soulevée a donné lieu à de vives controverses, et des météorologistes éminents se sont déclarés hostiles à toute action de la canonnade. Cependant les faits qui conduisent à l'opinion contraire sont multiples; et, dans cet ordre d'idées, je suis conduit à communiquer la lettre suivante, qui m'est adressée par notre confrère de l'Académie des Beaux-Arts, M. C. Saint-Saëns.

La lettre, à tous égards intéressante, apporte au sujet une contribution fort utile :

« Le 7 août 1917.

» Mon cher confrère,

» Je vois avec grand plaisir que votre opinion est identique à la mienne, » en ce qui concerne l'influence du canon sur le temps.

» Voici sur quoi s'est basée la mienne :

» Au temps du roi Louis-Philippe, la fête nationale avait lieu en juillet, » en commémoration des « Trois Glorieuses », elle se terminait par un » grand feu d'artifice, lequel avait lieu, si j'ose le dire, avec orchestre. » C'est-à-dire qu'en ce temps-là, on trouvait que le feu d'artifice, par » lui-même, ne faisait pas assez de bruit; et dans l'intervalle des grosses » pièces, pendant que fusées volantes et bombes ascensionnelles silhouet- » taient et éclairaient l'espace, on tirait continuellement des coups de » canon; c'était un tapage infernal. Or, presque toujours, à la suite du » feu d'artifice, éclatait un orage épouvantable. Le mois de juillet est » spécialement orageux dans la région de Paris; mais, d'ordinaire, » les orages survenaient dans l'après-midi, et l'orage du soir était spécial » à la fête.

» Pour vous comme pour moi, il est clair que le canon tiré dans le

» désert du Sahara n'y amènerait pas la pluie; il ne peut l'amener que
» dans certaines conditions, comme telles maladies qui ne surviennent
» que si le *terrain* est préparé. »

La remarque dernière de la lettre, présentée avec la verve habituelle à son auteur, doit retenir l'attention. La pluie ne suit pas toujours la canonnade; elle tombe seulement lorsque le terrain est préparé, lorsque les conditions de l'atmosphère sont favorables.

Dans ma Note du 23 avril, j'ai bien spécifié, semble-t-il, que le canon n'est pas la cause première de la pluie; il a simplement pour effet de provoquer, de déclencher sa chute plus tôt et avec une intensité plus grande ⁽¹⁾.

La guerre actuelle, extraordinaire par sa longueur et par la violence de la lutte d'artillerie, fournira finalement, je l'espère, les éléments d'une conclusion ferme sur le point en litige. Il suffira, pour une même région du théâtre des hostilités, de ranger d'un côté les jours avec forte canonnade et de l'autre les jours avec faible emploi du canon, puis de rechercher dans chaque groupe la proportion des jours qui ont été pluvieux ⁽²⁾. Il est probable que la proportion sera plus élevée pour le groupe des jours qui ont subi fortement les effets du canon.

D'autre part les adversaires d'une action notable de l'artillerie ont opposé des passages d'auteurs anciens (Pline, Plutarque) qui ont annoncé aussi des pluies extraordinaires consécutives aux grandes batailles, à une époque où le canon n'était pas inventé. Mais l'explication du phénomène que j'ai présentée n'exige pas l'emploi de la poudre, elle suppose seulement une forte ionisation de l'air, attribuée en partie au frottement des projectiles. Or les anciens usaient abondamment d'armes de jet, javelots, pierres et flèches, lancés à la main, avec la fronde, avec l'arc et l'arbalète, et souvent le nombre de ces projectiles était si grand que le ciel en était obscurci. Là encore l'ionisation de l'air peut suffire à expliquer une influence exercée sur la chute de la pluie.

(1) L'intensité de la pluie est plus grande dans les environs du champ de bataille; mais, si l'on considère une vaste étendue de terrain, la quantité annuelle d'eau précipitée peut rester sensiblement la même.

(2) Il est possible que l'action de la canonnade se fasse sentir parfois non le jour même, mais le lendemain, et l'on sera conduit probablement à considérer l'état du ciel dans les 48 heures qui suivent chaque canonnade.

MÉDECINE. — Boutons d'Orient expérimentaux chez les singes; multiplication des boutons primaires par auto-inoculations chez un *Cercopithecus mona*. Note de M. A. LAVERAN.

Depuis que C. Nicolle et Sicre ont montré que le bouton d'Orient était inoculable au *Macacus sinicus* ⁽¹⁾, bon nombre d'observateurs ont vérifié le fait; il a été prouvé en outre que beaucoup d'espèces de singes, autres que *Macacus sinicus*, étaient sensibles à *Leishmania tropica* qui est l'agent du bouton d'Orient. J'ai inoculé, pour ma part, les espèces suivantes avec succès : *Macacus sinicus*, *M. cynomolgus*, *M. rhesus*, *Cercopithecus patas*, *C. mona*, *Cercocebus fuliginosus*, *Mormon maimon* (mandrill).

Dans mes recherches sur la leishmaniose cutanée du singe et du chien j'ai obtenu d'excellents résultats en employant la technique suivante. La face externe d'une des cuisses de l'animal à inoculer est rasée et stérilisée. Je fais alors, avec un vaccinostyle flambé, trois piqûres assez profondes et j'introduis dans chacune d'elles, à l'aide d'une pince à mors fins, un très petit lambeau d'un tissu envahi par *Leishmania tropica*; le virus est fourni par des souris infectées au moyen de cette *Leishmania* ⁽²⁾.

Chez les animaux inoculés ainsi je n'ai jamais eu d'insuccès: l'incubation est courte (8 jours environ); les boutons, gros et de longue durée, ont tout à fait l'aspect et l'évolution des boutons d'Orient chez l'homme. Chez deux *M. rhesus*, la durée de la dermatose a été de 60 jours dans un cas, de 80 jours dans l'autre; chez un *C. patas*, cette durée a atteint 178 jours, et un *C. mona* inoculé le 1^{er} mars 1917 n'est pas encore guéri, au bout de six mois. L'observation de ce dernier cercopithèque présente des particularités intéressantes, je la résume.

Un *Cercopithecus mona*, mâle, pesant 3^{kg},400 est inoculé le 1^{er} mars 1917 sur une souris infectée par *Leishmania tropica*; je fais, par le procédé indiqué plus haut, trois inoculations à la face externe de la cuisse droite. — 8 mars : nodules de la grosseur de grains de millet au niveau de deux des piqûres; la ponction de ces nodules donne des *Leishmania* non rares. — 16 mars : les deux boutons ont grossi, *Leishmania* très nombreuses. — 20 mars : les deux premiers boutons ont pris le

⁽¹⁾ C. NICOLLE et A. SICRE, *Société de Biologie*, 20 juin 1908, et *Arch. de l'Inst. Pasteur de Tunis*, juillet 1908.

⁽²⁾ A. LAVERAN, *Société de Pathologie exotique*, 12 avril 1916 : *Bulletin*, t. 9, p. 266.

volume de petits pois, et un nouveau bouton s'est développé au niveau de la troisième piqûre d'inoculation, *Leishmania* nombreuses dans les trois boutons. — 27 mars : deux des boutons ont pris le volume de noisettes, le troisième est plus petit. Les boutons sont indurés, il n'y a pas trace d'ulcération de la peau; *Leishmania* très nombreuses dans deux boutons, moins nombreuses dans le troisième. — 5 avril : boutons toujours très gros, indurés à la base, ramollis au sommet où la peau, amincie et rougeâtre, est en voie d'ulcération; *Leishmania* nombreuses dans deux boutons, non rares dans le troisième, mélangées à du pus. État général très satisfaisant. — 9 avril : les trois boutons sont ulcérés; une des ulcérations a l'étendue d'une pièce de 50 centimes; les ulcérations qui ne sont pas recouvertes de croûtes saignent facilement, *Leishmania* assez nombreuses dans l'exsudat (pus et sang). — 18 avril : à la face externe de la cuisse droite, en avant des trois boutons ulcérés, on compte cinq boutons secondaires, indurés, qui ont le volume de petits pois; *Leishmania* assez nombreuses dans les boutons ulcérés et dans les boutons secondaires. — 22 avril : les boutons ulcérés ne se recouvrent pas de croûtes, ils saignent facilement, d'autant plus que le singe gratte souvent sa cuisse. Les boutons secondaires augmentent de nombre et de volume. — 26 avril : les trois ulcérations se recouvrent de bourgeons charnus; les boutons secondaires s'élargissent; *Leishmania* non rares dans deux des boutons ulcérés, rares dans le troisième, assez nombreuses dans les boutons secondaires, non ulcérés. — 16 mai : les trois boutons ulcérés se sont recouverts de croûtes brunâtres, peu épaisses; les ponctions faites sous ces croûtes donnent des *Leishmania* rares et souvent en mauvais état. — 30 mai : les trois boutons primaires sont en bonne voie de cicatrisation, on n'y trouve plus de *Leishmania*; les boutons secondaires augmentent de volume et se couvrent de croûtes brunâtres; de nouveaux boutons apparaissent à la face externe de la cuisse droite. Pendant le mois d'avril le singe qui ressentait évidemment des démangeaisons au niveau des boutons, se grattait fortement la cuisse droite et il est vraisemblable que telle est l'origine des boutons secondaires. — 20 juin : deux des boutons primaires sont encore indurés à la base et recouverts de croûtes. Les boutons secondaires continuent à se multiplier. — 9 juillet : les boutons secondaires sont disséminés sur toute la surface externe de la cuisse droite, ils sont indurés et recouverts de croûtes brunâtres, isolés ou agglomérés; les plus petits ont le volume de grains de millet, les plus gros celui de petits pois; la ponction de deux de ces boutons donne des *Leishmania* non rares. — 16 juillet : les trois boutons primaires sont cicatrisés; les boutons secondaires de la cuisse sont toujours en voie d'évolution; à côté des boutons déjà ulcérés et recouverts de croûtes, on distingue de nouveaux éléments. Il est difficile de compter les boutons secondaires qui sont agglomérés sur quelques points; il y en a une vingtaine. La ponction de quatre de ces boutons donne des *Leishmania* non rares. On constate à la naissance de la queue, à la face dorsale, l'existence d'un bouton qui a le volume d'un pois et qui ponctionné donne des *Leishmania* non rares. L'apparition de ce bouton confirme l'opinion émise plus haut, relative à des auto-inoculations. — 21 juillet : le bouton situé à la base de la queue grossit; ponctionné, il donne des *Leishmania* assez nombreuses. — 26 juillet : deux boutons secondaires de la cuisse donnent, à la ponction, des *Leishmania* assez nombreuses; le bouton de la queue en donne de nombreuses, il est donc en pleine évolution alors que les boutons primaires sont cicatrisés. — 1^{er} août : les boutons secondaires de la cuisse sont toujours gros, saillants recouverts de croûtes brunâtres

sous lesquelles on trouve du pus; quatre de ces boutons ponctionnés donnent des *Leishmania* assez nombreuses, mais souvent en mauvais état. Le bouton de la queue a pris le volume d'une noisette, croûte brunâtre avec du pus épais au-dessous; *Leishmania* assez nombreuses. — 11 août : même état; trois boutons de la cuisse ponctionnés donnent des *Leishmania* non rares; le bouton de la queue en donne encore de nombreuses. — 18 août : plusieurs boutons de la cuisse sont écorchés et saignent facilement. Le bouton de la queue, encore gros, est recouvert d'une croûte épaisse, adhérente; *Leishmania* non rares dans deux boutons de la cuisse et dans le bouton de la queue. — 25 août : même état, *Leishmania* non rares dans le bouton de la queue; trois boutons de la cuisse ponctionnés ne donnent plus de parasites, ce qui paraît indiquer que l'infection est à son déclin.

En résumé, après une incubation de 7 jours, on a vu se développer chez le singe, aux points d'inoculation, des boutons qui ont pris successivement le volume de grains de millet, de grains de chènevis, de petits pois et de noisettes et qui, ponctionnés, ont donné à plusieurs reprises des *Leishmania* nombreuses. Au bout d'un mois, les boutons se sont ulcérés et les ulcérations, encore riches en *Leishmania*, ne se sont pas recouvertes immédiatement de croûtes, contrairement à ce qui arrive en général. 8 jours environ après l'ulcération des boutons primaires, on a vu apparaître, à la face externe de la cuisse droite, de petits boutons dont le nombre s'est élevé progressivement à une vingtaine. Ces boutons secondaires, qui donnaient à la ponction, comme les boutons primaires, des *Leishmania* nombreuses, ont augmenté de volume et se sont ulcérés à leur tour. Enfin un bouton typique s'est développé à la base de la queue, sans qu'on puisse préciser la date de son apparition, attendu qu'il avait déjà le volume d'un gros pois, et qu'il était en voie d'ulcération, quand son existence a été constatée. A différentes reprises ce dernier bouton a donné, à la ponction, des *Leishmania* nombreuses, comme les boutons primaires et secondaires de la cuisse.

Six mois après l'inoculation, la dermatose n'est pas guérie. Les ulcérations primaires de la cuisse sont seules cicatrisées; les boutons secondaires (cuisse et base de la queue) sont ulcérés et recouverts de croûtes et, dans le produit d'excrétion du bouton de la queue, on trouve encore des *Leishmania* non rares.

Chez l'homme, le développement de boutons d'Orient secondaires pouvant être attribués à des auto-inoculations est fréquent, mais, comme il s'agit presque toujours de malades qui se trouvent dans des foyers d'endémicité de la leishmaniose cutanée, cette étiologie, si probable qu'elle soit, ne peut pas être donnée comme certaine.

Chez le cercopithèque dont je viens de résumer l'observation, le rôle des

auto-inoculations ne semble pas pouvoir être mis en doute. Les boutons secondaires ont commencé à se montrer 35 jours après l'apparition des boutons primaires, alors que ces derniers étaient ulcérés; contrairement à ce qui arrive en général, les ulcérations n'étaient pas recouvertes de croûtes, mais à nu, et dans les excréta on trouvait des *Leishmania* nombreuses. Enfin on a noté que, pendant la quinzaine qui a précédé l'apparition des boutons secondaires, le singe se grattait beaucoup, en particulier à la face externe de la cuisse où, vraisemblablement, les boutons primaires donnaient lieu à des démangeaisons.

La conclusion pratique à tirer de ce fait est que les malades atteints de boutons d'Orient doivent être mis en garde contre les auto-inoculations consécutives au grattage, auto-inoculations qui aggravent notablement cette dermatose en multipliant les lésions et en augmentant leur durée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les divers modes de dédoublement des amines par catalyse : retour à l'aniline des anilines substituées.* Note (1) de MM. PAUL SABATIER et G. GAUDION.

Le nickel très divisé qui provient de la réduction récente de l'oxyde au-dessous de 700° , et qui, en présence d'hydrogène à basse température (généralement inférieure à 200°), est un puissant catalyseur d'hydrogénation, peut également, surtout en l'absence d'hydrogène, provoquer très fréquemment des dédoublements moléculaires. Dans le cas des amines, ces dédoublements peuvent être de natures variées, et ils proviennent soit d'une déshydrogénation, soit d'une séparation d'ammoniaque ou d'une molécule d'amine moins complexe que l'amine primitive et capable de résister elle-même à l'action destructive du métal.

Déshydrogénation des amines. — Le nickel agissant au-dessus de 300° peut réaliser la soustraction d'hydrogène, selon plusieurs modes tout à fait distincts :

1^o L'enlèvement d'hydrogène peut n'atteindre que le groupe hydrocarboné de la molécule, et n'intéresse pas les résidus *amide* ou *imide* qui y figurent : la fonction amine est maintenue dans la nouvelle molécule. C'est ce qui a lieu avec les diverses amines issues des composés *hydrocycliques* : la *cyclohexylamine* $C^6H^{14}.NH^2$ est, sur le nickel à 350° , ramenée à

(1) Séance du 20 août 1917.

l'*aniline* $C^6H^5.NH^2$, stable à cette température, réaction inverse de celle qui, au-dessous de 180° , transforme cette dernière en cyclohexylamine. De même la *pipéridine* revient à la *pyridine* (Ciamician), la *tétrahydroquinoléine* ou la *décahydroquinoléine* reviennent à la *quinoléine* (Sabatier et Murat).

2° La déshydrogénation peut atteindre à la fois le groupe *amide* en même temps que le terme hydrocarboné immédiatement voisin. C'est la réaction que nous avons décrite dans une Note récente ⁽¹⁾, par laquelle une amine primaire issue d'un alcool primaire, $R.CH^2.NH^2$, fournit, sur le nickel à $300^\circ-350^\circ$, le *nitrile* $R.CN$, réaction vérifiée pour la benzylamine et l'isoamylamine.

A ce sujet, il convient de remarquer que ce passage de l'amine au nitrile avait été réalisé antérieurement, par une sorte de déshydrogénation indirecte, en traitant l'amine par le brome en présence d'une solution alcaline (Hoffmann) ⁽²⁾ : il y a formation intermédiaire de dibromamine d'où l'alcali enlève deux molécules d'acide bromhydrique. La réaction n'est d'ailleurs applicable qu'aux amines forméniques de rang élevé, tandis que pour celles possédant moins de cinq atomes de carbone l'action de l'alcali procure simultanément l'hydratation du nitrile et conduit ainsi au sel de l'acide correspondant.

Mais l'insuccès que nous avons éprouvé dans la déshydrogénation de la méthylamine, et également de l'éthylamine, peut s'expliquer facilement par l'instabilité propre de ces amines, que le nickel au-dessus de 300° tend à scinder avec élimination d'ammoniaque, ainsi que nous l'indiquerons ci-dessous.

3° La soustraction d'hydrogène peut intéresser simultanément le groupe *amide*, en même temps qu'un atome de carbone non voisin : dans ce cas, on réalise une cyclisation de la molécule. C'est ainsi que la *méthylorthotoluidine*, soumise vers 330° à l'action du nickel, donne de l'*indol* (Carrasco et Padoa) ⁽³⁾.

Séparation d'ammoniaque. — Dans beaucoup de cas, le nickel tend à réaliser la séparation d'une molécule de gaz ammoniac, stable vis-à-vis du métal pour les températures inférieures au rouge : mais s'il n'y a pas d'hy-

⁽¹⁾ PAUL SABATIER et G. GAUDION. *Comptes rendus*, t. 163, 1917, p. 224.

⁽²⁾ HOFFMANN, *Ber. chem. Ges.*, t. 17, 1884, p. 1905.

⁽³⁾ CARRASCO et PADOA, *Lincei*, t. 13, (2), 1906, p. 699.

drogène amené de l'extérieur, cette séparation exige qu'un atome d'hydrogène soit fourni par un groupe hydrocarboné de l'amine.

C'est ce qui se produit au-dessus de 300° avec la plupart des amines forméniques, primaires, secondaires ou tertiaires : le départ de la molécule d'ammoniac entraîne la formation d'un résidu éthylénique qui peut d'ailleurs subir pour son propre compte une dislocation profonde avec séparation de charbon, d'hydrogène, et émiettement plus ou moins important de la chaîne ⁽¹⁾. Ainsi avec l'éthylamine, on aura la réaction



l'éthylène étant lui-même totalement détruit à 300°, avec dépôt de charbon, et dégagement d'un mélange d'éthane, de méthane et d'hydrogène.

La présence d'hydrogène facilite la séparation d'ammoniac, et conduit au carbure saturé ou à un mélange de carbures saturés issus de l'émiettement de ce dernier.

Dans le cas de la *benzylamine*, la tendance au dédoublement en toluène et gaz ammoniac est très intense en présence d'hydrogène, et nous avons indiqué dans la dernière Note que tout l'hydrogène issu de la production du nitrile est utilisé pour former du toluène et de l'ammoniacque (*loc. cit.*, p. 226). Quand on opère sans précautions l'hydrogénation du nitrile benzoïque, le rendement en benzylamine est très faible, parce que celle-ci se scinde en toluène et ammoniacque ⁽²⁾.

L'*aniline* et les amines aromatiques qui en proviennent par substitutions forméniques dans le noyau (toluidines, xylidines, etc.) sont au contraire très résistantes vis-à-vis du nickel, qui à 350° n'exerce sur elles qu'une action négligeable. Il faut atteindre environ 500° pour obtenir une décomposition pyrogénée, d'ailleurs complexe, qui donne lieu à un dépôt abondant de carbone, coïncidant avec le départ de gaz ammoniac et la formation des hydrocarbures aromatiques correspondant à l'amine, benzène à partir de l'aniline, toluène à partir des toluidines, etc.

Séparation d'amine aromatique. — La même stabilité n'appartient plus aux diverses amines issues de l'aniline par des substitutions forméniques dans le groupe amide, telles que la *méthylaniline*, la *diméthylaniline*, etc.

⁽¹⁾ PAUL SABATIER et SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. 4, 1905, p. 436.

⁽²⁾ PAUL SABATIER et SENDERENS, *Comptes rendus*, t. 140, 1905, p. 486.

Ce sont en réalité des dérivés phényles d'amines forméniques, et l'on peut s'attendre à y trouver la fragilité de ces dernières vis-à-vis du nickel à 350°. L'expérience a vérifié nettement cette prévision.

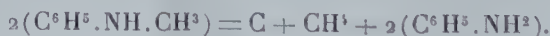
Les vapeurs de *méthylaniline* $C^6H^5.NH.CH^3$ (qui bout à 193°) ont été dirigées sur une traînée de nickel réduit, d'activité vérifiée, maintenue vers 350° : on observe un dégagement régulier d'un gaz d'odeur ammoniacale prononcée qui, après lavage à l'eau, possède une composition voisine de celle du méthane. Le liquide condensé contient, à côté d'une certaine proportion de benzène et de méthylaniline survivante, de l'aniline $C^6H^5.NH^2$, qui forme le produit principal et peut être facilement caractérisée par la formation d'un sulfate solide qui remplit la masse quand on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique additionné de trois fois son volume d'eau : une goutte du liquide donne d'une façon intense toutes les réactions de l'aniline. La dose de benzène corrélative de celle d'ammoniaque, assez importante quand le nickel est neuf, diminue rapidement, lorsqu'il est devenu charbonneux, l'aniline demeurant alors le produit exclusif de la réaction. Celle-ci peut être représentée par la formule schématique



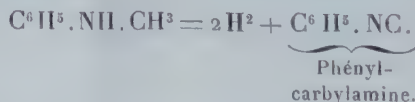
mais les groupes méthylène ainsi libérés sont partiellement détruits en charbon et hydrogène qui hydrogène le reste en méthane, ou bien qui agit sur la molécule primitive de méthylaniline pour la transformer en benzène, gaz ammoniac et méthane



Ce dernier effet ne tarde pas à devenir peu important, et le régime qui s'établit correspond à peu près à la réaction



L'absence de l'odeur désagréable caractéristique dans le produit obtenu montre qu'il ne s'est pas formé de trace appréciable de la carbylamine, qu'aurait pu fournir la réaction de déshydrogénation



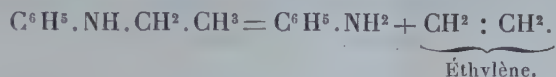
La *diméthylaniline* $C^6H^5.N(CH^3)^2$ (qui bout à 195°) a fourni des résultats tout à fait analogues à ceux de la méthylaniline. En envoyant ses

vapeurs sur le nickel à 350°, on obtient une réaction qui est sensiblement représentée par la formule



Le gaz dégagé, qui provient de la séparation des deux groupes CH^2 , ne contient pas d'éthylène et présente à peu près exactement la composition du méthane. Surtout au début de l'action, une portion de l'hydrogène, dégagé par suite du charbonnement du nickel, fournit du gaz ammoniac et du benzène, l'aniline étant pourtant le produit presque exclusif de la réaction.

L'éthylaniline $\text{C}^6\text{H}^5.\text{NH}.\text{C}^2\text{H}^5$ (qui bout à 206°) se comporte d'une manière semblable. Avec le nickel à 300°-350°, la réaction peut être écrite



Mais l'éthylène libéré de la sorte subit sur le nickel la destruction totale que nous avons rappelée plus haut, et fournit du charbon, avec un mélange d'éthane, de méthane et d'hydrogène. Aucune trace d'éthylène ne survit. Ici encore, surtout au début, une partie de l'hydrogène sépare de l'ammoniac et du benzène. Mais le produit recueilli est presque entièrement formé d'aniline, dont le sulfate se sépare de suite à l'état solide quand on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique un peu dilué.

Une réaction tout à fait analogue a lieu avec la *diéthylaniline* (qui bout à 216°)



L'éthylène engendré est totalement détruit comme dans le cas précédent, en donnant lieu aux mêmes effets. Le liquide condensé, qui ne renferme qu'une petite dose de benzène, est constitué par de l'aniline à peu près pure.

On voit donc que l'action catalytique du nickel, agissant seul vers 350°, permet de réaliser le retour régulier des méthyl- et éthylanilines à l'aniline, et l'on peut sans témérité prévoir qu'il en serait de même pour les amines issues de substitutions forméniques plus complexes dans le groupe amidé de l'aniline.

M. BERGONIÉ fait hommage à l'Académie d'un *Rapport sur l'organisation et le fonctionnement de la cure des séquelles de blessure par le travail agricole*.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

- 1° *La distillation fractionnée et la rectification*, par CHARLES MARILLER.
- 2° J. DE PARREL. *Précis d'anacousie vocale et de labiologie*. (Présenté par M. Ed. Perrier.)

GÉOLOGIE. — *La formation du Karoo dans le Congo occidental.*
Note de MM. F. DELHAYE et SLUYS.

Les terrains calcaires occupent au Bas-Congo la partie centrale de la région des Cataractes, mais ils débordent largement dans les bassins du Niari et du Djoué. La formation calcaire, y compris le conglomérat inférieur, constituait le *système schisto-calcaireux* de Pechuel et de Dupont. Ces terrains étaient rapportés avec doute au Dévonien. M. J. Cornet, qui a esquissé la constitution géologique du système schisto-calcaireux, a montré que la formation calcaire reposait par l'intermédiaire d'un conglomérat important sur les *couches de Nsékélolo*, qu'il a rattaché à son système métamorphique, et qu'elle était recouverte en discordance par la puissante *série de Kundelungu*. Cette dernière série comprend : à la partie inférieure, des schistes et des grès sans galet (*système de la Mpioka*) ; à la partie supérieure, des grès grossiers feldspathiques avec galets (*système de l'Inkissi*).

La formation calcaire dépasse 500^m d'épaisseur ; elle correspond à une phase de sédimentation continue effectuée dans un bassin peu profond où de faibles variations de profondeur ont eu une influence sur la structure que devaient prendre les roches calcaires. On peut distinguer sur l'épaisseur cinq niveaux qui passent de l'un à l'autre par gradation ménagée. Ce sont dans l'ordre de formation :

1° *Calcaires inférieurs*. — Ils commencent par un horizon très constant formé par 11^m de calcaire à texture très serrée, de couleur gris bleu ou rose, stratifié en lits réguliers généralement réunis pour constituer des bancs puissants. Au-dessus le calcaire devient argileux et passe à un horizon de schistes calcaireux, siliceux à la partie supérieure.

2° *Roches de Bulu*. — Elles sont formées d'alternances répétées sur environ 200^m, de calcaires argileux stratifiés en bancs minces, de schistes calcaireux et de grès ou de psammites calcaireux.

3° *Calcaires oolithiques*. — A ce niveau les calcaires peuvent se présenter sous des facies assez différents; ils sont fréquemment oolithiques, de teinte claire, stratifiés en bancs de forte épaisseur. Ces calcaires sont souvent dolomitiques.

4° *Roches de la Lukunga*. — Elles sont constituées comme celles de Bulu par des calcaires argileux, des schistes calcaireux et des psammites; mais leur épaisseur est très faible.

5° *Calcaires schistoïdes*. — Ils sont formés par des calcaires argileux feuilletés ou stratifiés en lits minces, au milieu desquels figurent des bancs isolés ou de faibles horizons de calcaires compacts de diverses natures. Au sud du Congo une forte épaisseur de calcaire noir dolomitique, en bancs très épais, s'intercale dans la partie moyenne de ce niveau. Vers la base de cet horizon, au poste de Luozi, nous avons observé des lits de conglomérat dont les éléments sont formés en grande partie par des dents de poissons. M. Priem, qui a eu l'obligeance d'examiner nos échantillons, rapporte les dents les mieux conservées au genre *Lepidotus*, connu depuis l'époque triasique. L'épaisseur des calcaires schistoïdes dépasse 200^m.

Les calcaires inférieurs sont les seuls de toute la formation qui ne portent aucune trace de l'action du mouvement des eaux. Parmi les calcaires oolithiques, ceux qui paraissent les plus massifs sont constitués de lits très irréguliers, souvent réduits à l'état de lambeaux déchiquetés qui témoignent de fréquentes ablations au cours de leur développement. Les roches des autres niveaux ont pris naissance à des profondeurs intermédiaires, les grès et les psammites montrent des surfaces ornées de ripple-marks. Au milieu des calcaires schistoïdes régulièrement stratifiés on observe des zones à *stratification ondulée*; cette structure, qui est originelle, résulte d'une exagération par tous les lits successifs des reliefs d'une surface initiale ridée par le clapotement des vagues.

La formation calcaire repose sur un conglomérat, très variable d'épaisseur, formé par une roche non stratifiée, de nature argilo-calcaire, très cohérente, contenant des éléments de gravier, des galets et des blocs anguleux de roches de diverses natures, irrégulièrement disséminés dans la masse rocheuse. Cette roche est identique aux *tillites* du Katanga et de l'Afrique du Sud; nous devons la considérer comme d'origine glaciaire. Le conglomérat s'étend comme une immense nappe sur la surface ravinée des couches de Nsékélolo; son épaisseur augmente avec la réduction du niveau supérieur calcaire de l'assise sous-jacente.

Les couches de la Mpioka reposent normalement sur la partie supérieure

des calcaires schistoïdes ; mais dans le bassin du Niari et au plateau du Bangu, au sud du Congo, nous avons étudié une nouvelle formation à allure ravinante, localisée dans des dépressions de la surface des calcaires. Elle est constituée par des grès grossiers à stratification entre-croisée, des brèches à structure lenticulaire et des grès à grains plus fins qui passent aux couches de la Mpioka. Les silex du calcaire entrent dans la composition des brèches, ils se sont donc formés pendant cette période continentale.

Le *conglomérat glaciaire*, la *formation calcaire* et le *système du Kundelungu* forment une série qui se retrouve au Katanga. M. J. Cornet a désigné de part et d'autre les termes supérieurs sous le même vocable tiré de la géographie du Katanga ; il les considérerait comme les représentants de la partie permo-triasique de la formation Karoo. Au Katanga les terrains calcaires commencent par un horizon très littoral, de 12^m de calcaire rose dolomitique, qui manque au Bas-Congo. Au-dessus, les calcaires ont la même signification stratigraphique et se présentent sous le même facies. Le niveau des Roches de Bulu est entièrement gréseux, il est également surmonté par un niveau de calcaire oolithique. Mais la formation calcaire du Bas-Congo est plus complète, les deux niveaux supérieurs font défaut au Katanga. Le conglomérat glaciaire a une très grande importance au point de vue stratigraphique, il a été considéré par M. M. Robert et par la plupart des géologues africains comme l'équivalent du conglomérat de Dwyka. Nous rapportons de même toute la série du Bas-Congo à la partie inférieure, permo-triasique, de la formation de Karoo.

HYGIÈNE ALIMENTAIRE. — *Amélioration du pain de guerre par neutralisation des ferments du son*. Note de MM. LAPICQUE et LEGENDRE, présentée par M. L. Maquenne.

Le pain réglementaire actuel contient du son ; il est désagréable au goût, moisit rapidement et se laisse difficilement digérer par les estomacs délicats. Ces inconvénients ont provoqué des protestations contre le taux d'extraction à 85 pour 100, qu'on demande de ramener à 80, en incriminant, à juste titre, le son comme l'auteur des défauts signalés ci-dessus, mais aussi parfois en affirmant, cette fois à tort, qu'on obtiendrait ainsi autant d'aliments, car, répète-t-on, « le son ne fait pas de pain ».

La proportion des matières alimentaires, amidon et gluten, que renferme le blé est variable, mais, en moyenne et en première approximation,

on peut, avec Aimé Girard, tabler sur une amande égale aux $\frac{85}{100}$ du poids du grain. Malheureusement nous n'avons pas jusqu'ici de procédé industriel permettant d'extraire cette amande ou ses éléments à l'état de pureté. La séparation de la farine et du son, fondée sur ce fait que l'amande s'effrite par l'écrasement en fines particules, tandis que les enveloppes s'enlèvent en écailles relativement grandes, est loin d'être parfaite : suivant la finesse du tamis il passe dans la farine plus ou moins de petits sons et les plus gros sons conservent encore de la farine. Il en résulte que, pour avoir de la farine exempte d'enveloppes, il faut arrêter au moins un tiers de la mouture au blutage.

On est donc pris dans ce dilemme : renoncer pour l'homme à une portion notable de la valeur alimentaire du blé et des céréales en général, ou bien faire du pain avec des farines contenant encore du son.

Nous avons cherché un moyen pratique d'atténuer les inconvénients du son et nous y avons au moins partiellement réussi en nous fondant sur les observations suivantes, dont plusieurs nous sont personnelles (1) :

Il est bien connu, depuis surtout les travaux de Mège-Mouriès, que les enveloppes du blé ne sont pas simplement formées de cellulose inerte, mais qu'elles agissent énergiquement sur les substances panifiables par les ferments solubles que renferme l'assise interne des cellules à aleurone.

Un matériel commode pour l'étude de ces ferments est constitué par les produits de meunerie, intermédiaires entre le son et la farine, qu'on désigne sous les noms de *graux bis*, *remoulages bis* ou *recoupettes*. Ces produits sont encore actuellement obtenus à part, car les moulins modernes qui n'ont pu changer le réglage de leur machinerie compliquée réalisent le taux d'extraction fixé par les ordonnances légales en mélangeant à la farine blanche une proportion plus ou moins grande de recoupettes.

Les recoupettes, dont la couleur varie du gris au rose, sont franchement acides; si on les mouille, même avec addition d'un antiseptique tel que le toluène, elles fermentent énergiquement, dégagent bientôt une odeur repoussante et l'acidité de la macération devient considérable.

L'un de nous, avec le Dr Palazzoli, a observé que sous l'action des vapeurs d'ammoniaque les recoupettes changent de couleur et virent vers le jaune citron. Le même virage jaune se produit sous l'influence d'un alcali quelconque et, au microscope, on le voit nettement localisé dans les

(1) Ces recherches font partie d'une série d'études sur le ravitaillement entreprises suivant les instructions de M. J.-L. Breton, sous-secrétaire d'État des Inventions intéressant la défense nationale, avec la collaboration du Dr Palazzoli, du pharmacien aide-major Devillers et du pharmacien auxiliaire Chaussin.

cellules à aleurone; il se produit enfin sur les matières solubles obtenues par macération des recoupettes dans l'eau : c'est donc un signe de neutralisation et l'expérience montre que les macérations ainsi virées ne subissent plus la fermentation acide dont nous venons de parler. *Les recoupettes virées ont en même temps perdu la plus grande partie de leur action nocive sur la farine*; ce fait ayant été établi par une série d'essais de laboratoire, nous avons cherché à l'appliquer en boulangerie.

Pour des raisons pratiques et hygiéniques nous avons choisi comme alcalin l'eau de chaux et, avec l'autorisation bienveillante de M. l'intendant général Pierrot, nous avons fait fabriquer sous nos yeux, à la manutention militaire du quai Debilly, quelques kilogrammes de pain d'après la technique suivante :

On a pris 4470^g de farine à 76 (blé Plata) et 530^g de recoupettes du même grain (recoupettes contenant environ un tiers de petits sons proprement dits), puis on a fait un levain avec 1^{kg} de farine et 90^g de levure. Pendant la pousse du levain on a traité les 530^g de recoupettes par de l'eau de chaux jusqu'à virage, soit environ 1^l,5; le levain étant à point on a fait la pâte avec le reste de la farine, en y versant d'abord les recoupettes délayées dans leur eau de chaux, puis complétant avec de l'eau ordinaire jusqu'à consistance convenable. Le pain obtenu était à peine moins bis que le pain ordinaire fait de la même farine (pain des hôpitaux militaires), mais malgré sa forte teneur en son il était totalement exempt de l'âcreté que possède celui-ci et qui, par comparaison, se retrouvait plus désagréable encore dans le pain ordinaire. Un autre essai nous a donné les mêmes résultats excellents.

Il est vrai que la panification sur levure est par elle-même une condition favorable; nous avons alors fait faire une pétrissée entière (190 pains de 1400^g) sur série de levains, suivant le travail ordinaire, sauf que les recoupettes, au lieu d'être préalablement mélangées à sec avec la farine, ont été traitées comme ci-dessus. Le résultat a été très net : pain de saveur douce, sans arrière-goût acide et de bonne conservation, tandis que le pain témoin a moisi en cinq jours.

Les boulangers civils reçoivent leur farine toute mélangée (extraction à 85 pour 100 sur le froment et addition variable de succédanés); sur une farine de cette sorte, contenant une proportion notable de maïs, nous avons fait faire à sept reprises du pain suivant le travail courant, sur deux ou trois levains, mais en remplaçant l'eau ordinaire par de l'eau de chaux. Cinq fois le résultat a été très bon, deux fois seulement passable, sans doute par suite

d'une erreur dans l'application de la méthode; mais, même dans ces deux derniers cas, l'amélioration était considérable. M. Arpin, dont on connaît la compétence en pareille matière, a bien voulu examiner nos produits et dans tous les cas, sans exception, les a trouvés nettement supérieurs au pain ordinaire.

Il est donc possible, moyennant une complication insignifiante du travail et une dépense pratiquement nulle, de faire du pain très acceptable, à tous points de vue, avec une farine blutée seulement de 15 pour 100.

Rappelons en terminant que Liebig a déjà autrefois conseillé l'emploi de l'eau de chaux en boulangerie, mais il avait en vue une action supposée de l'alcali sur le gluten et non la neutralisation des farines; l'eau de chaux ne paraissant d'ailleurs avoir aucun avantage quand on travaille avec la farine blanche, la méthode était sans intérêt dans les conditions qui ont précédé la guerre; aussi était-elle à peu près tombée dans l'oubli.

La séance est levée à 16 heures et quart.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LES SÉANCES DE MAI 1917 (*suite*).

Canada. Ministère des mines. Mémoire 40 : *Géologie archéenne du lac La Pluie (Rainy-Lake)*, par ANDREW-C. LAWSON; — Mémoire 69 : *Bassins houillers de la Colombie britannique*, par D.-B. DOWLING. Ottawa, Imprimerie du Gouvernement, 1917; 2 vol. in-8°.

Archives russes d'anatomie, d'histologie et d'embryologie, par A.-S. DOGIEL, t. I, fasc. 2. Petrograd, Yakor, 1916; 1 fasc. in-8°.

Smithsonian Miscellaneous collections; vol. 64, n° 5 : *Cambrian geology and paleontology*; III, n° 5, *Cambrian trilobites*, by CHARLES-D. WALGOTT. Washington, 1916; 1 fasc. in-8°.

Annual report of the director Kodaikanal and Madras observatories for 1916. Madras, Government press, 1917; 1 fasc. in-4°.

Annual report of the archaeological department southern circle, Madras, of the year 1915-1916. Madras, Government press, 1916; 1 fasc. in-4°.

Reale commissione per lo studio del regime idraulico del Po. *Idrometro di Cremona. Effemeridi dal 1868 al 1915*. Parma, Donati, 1917; 1 fasc. in-4°.

Richesses thermales et avenir de Dax, par F. GARRIGOU. Dax, Justère, 1883; 1 fasc. in-8°.

Maison d'Amérique. Projet de création à Paris d'une association analogue à l'Union Panaméricaine de Washington, par R. L. LOMBA. Paris, Imprimerie des arts et manufactures, 1917; 1 fasc. in-8°.

Le Lion. Synthèse et analyse. Une visite à Jésus-Christ, par ALEXANDRE DE SCEY, Montbéliard. Paris, Paul Dupont, 1910; 1 vol. in-8°.

U. S. Department of labor. *Wholesale Prices 1890 to 1895*. Washington, Government Printing Office, 1916; 1 vol. in-8°.

(*A suivre.*)